M. SMOLUCHOWSKI

O PRZEWODNICTWIE CIEPLNEM CIAŁ SPROSZKOWANYCH



KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1910.

M. SMOLUCHOWSKI

O PRZEWODNICTWIE CIEPLNEM CIAŁ SPROSZKOWANYCH





KRAKÓW
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1910.

Osobne odbicie z T. L. Ser. A. Rozpraw Wydziału mat.-przyr.
Akademii Umiejętności w Krakowie.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

O przewodnictwie cieplnem ciał sproszkowanych

przez

M. Smoluchowskiego.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. w dniu 2 maja 1910 r.

Wiadomo, że nieprawdopodobny na pozór wynik teoryi kinetycznej gazów, wyprowadzony po raz pierwszy przez Maxwella (1860), mianowicie, że spółczynniki lepkości i przewodnictwa cieplnego gazów muszą być niezależne od ich prężności, został doświadczalnie sprawdzony, najprzód w ogólnych zarysach przez samego Maxwella oraz przez Stefana, później zwłaszcza przez prace Kundta i Warburga[1]. Autorowie ci dowiedli, że pozorne zmniejszenie się lepkości w wielkich rozrzedzeniach pochodzi od ślizgania się gazu wzdłuż ścian naczynia, które, zgodnie z teoryą kinetyczną, musi uwydatniać się w takich warunkach.

Wykazałem[2] w sposób analogiczny, że pozorne zmniejszanie się przewodnictwa cieplnego przy znacznem rozrzedzeniu gazu wywołane jest przez to, że na powierzchni granicznej ciała stałego i gazu, przez który przepływa prąd ciepła, występuje zjawisko poniekąd analogiczne do t. zw. oporu przejściowego w pewnych zjawiskach elektrycznych, mianowicie różnica temperatury ściany i gazu przylegającego. Ów „skok temperatury“ jest związany z długością drogi swobodnej cząsteczek gazu λ i ze spadkiem temperatury w kierunku normalnym do ściany $\frac{\partial \theta}{\partial n}$ przez równanie:

---

[1]) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **155**, 337, 1875.

[2]) Smoluchowski, Ann. d. Phys. **64**, 101, 1898; Sitzgsber. Wien. Akad. **107**, 304, 1898.

$$\Delta\theta = \beta\lambda \frac{\partial\theta}{\partial n} \quad \ldots (1)$$

w którem β oznacza spółczynnik stały rzędu jedności (dla powietrza w owych doświadczeniach było $\beta = 1{\cdot}70$, dla wodoru $\beta = 6{\cdot}96$). Tym sposobem tłumaczy się wzrastanie tego wpływu z rozrzedzeniem, gdyż λ jest odwrotnie proporcyonalne do ciśnienia gazu.

Wyniki te zostały następnie potwierdzone przez pracę doświadczalną, którą wykonałem całkiem odmienną metodą[1]), oraz przez pomiary doświadczalne wykonane przez p. Gehrcke[2]).

Można także było wykazać[3]), że pewne anomalie zauważone już przez innych autorów (Winkelmann, Schleiermacher, Brush) w badaniach nad przewodnictwem cieplnem gazów mogą być wytłumaczone tem zjawiskiem i zgadzają się ilościowo z prawem (1) powyższem.

Charakterystyczną cechą tych zjawisk jest to, że caeteris paribus (tj. przy danej różnicy temperatury i danem ciśnieniu gazowem) wpływ ich jest tem wybitniejszy, im mniejsze są rozmiary przestrzeni wypełnionej gazem, w której odbywa się przewodzenie ciepła. Dla tego też wydawało mi się zawsze rzeczą bardzo prawdopodobną, że muszą one odgrywać znaczną rolę w przewodnictwie cieplnem proszków, w których przedziały przestrzenne zawarte między sąsiadującemi ziarnkami są mikroskopijnie małe.

Przypuszczałem także, że znajdzie się sposób stwierdzenia na takich ciałach sproszkowanych innego jeszcze wniosku, wypływającego z teoryi kinetycznej[4]), który tyczy się dziedzin o rozmiarach małych w porównaniu z długością drogi swobodnej cząsteczek gazowych; w takich bowiem dziedzinach przewodnictwo powinno odbywać się niezależnie od grubości warstwy gazu, podobnie jak gdyby chodziło o promieniowanie cieplne i powinno być proporcyonalne do ciśnienia gazu.

Wreszcie spodziewałem się, że na podstawie tych zjawisk będzie można znaleźć sposoby izolacyi cieplnej, przewyższające może inne dotychczas w praktyce używane.

---

[1]) Smoluchowski, Sitzgsber. Wien. Akad. **108**, 5, 1899.

[2]) Gehrcke, Ann. d. Phys. **2**, 102, 1900.

[3]) Smoluchowski, Sitzgsber. Wien. Akad. **108**, 14, 1899, Phil. Mag. **46**, 199, 1898.

[4]) Smoluchowski, Sitzgsber. Wien. Akad. **107**, 327, 1898.

Z tych powodów przedsięwziąłem badania doświadczalne nad przewodnictwem cieplnem proszków i podobnych substancyj drobno rozdzielonych, a zwłaszcza nad zależnością tego zjawiska od natury i od ciśnienia gazu w nich obecnego. Przedmiot ten, mimo swej wielkiej doniosłości praktycznej, nie był poddany dotychczas ścisłym badaniom naukowym.

Metoda, której używa się zwykle do pomiarów przewodnictwa cieplnego gazów, polega na stygnięciu termometru w naczyniu napełnionem gazem lub substancyą badaną; ponieważ szybkość stygnięcia danego termometru w danem naczyniu jest wprost proporcyonalna do spółczynnika przewodnictwa cieplnego, otrzymuje się tym sposobem bezpośrednio względną wartość tego spółczynnika.

Możnaby podnieść poważne zarzuty przeciwko użyciu tej metody w naszym przypadku; albowiem chodzi nam o ciała, których ciepło właściwe nie jest znikomo małe, jak w razie gazów, a wtedy także ciepło właściwe substancyi użytej do wypełnienia naczynia musi wpływać na szybkość stygnięcia (mianowicie zmniejszająco). Na podstawie teoryi przewodnictwa cieplnego można jednak wywieść sposób obliczenia poprawki, wynikającej stąd w wartościach bezwzględnych spółczynnika przewodnictwa. Co zaś w tym przypadku, gdzie chodziło przedewszystkiem o porównanie przewodnictwa danej substancyi przy różnych ciśnieniach gazu, jest najważniejsze: można udowodnić, że owe poprawki w warunkach naszych doświadczeń wcale nie wpływają na względne wartości przewodnictwa.

Dlatego przyjęto i do niniejszych badań metodę stygnięcia, wyróżniającą się korzystnie prostotą urządzeń eksperymentalnych.

Przyrząd, który skonstruowałem, składał się z rury szklanej, (o średnicy wewnętrznej 14·8 mm), zawierającej w dolnej części naczynie termometru (kształtu walcowatego, o średnicy zewnętrznej 10·0 mm), a w górnej części posiadającej odgałęzienie, wiodące do pompy powietrznej (G a e d e g o), oraz zamknięcie, zapomocą nasady starannie przyszlifowanej oraz rtęcią uszczelnionej. Proszek podlegający badaniu najprzód osuszano starannie, ogrzewając go w osobnem naczyniu do 200°—400°, w którem zapomocą pompy G a e d e g o (Kapselpumpe) wytwarzano próżnię $^1/_{10}$ mm rtęci. Następnie przesypywano go do przyrządu, gdzie wypełniał dolną część rury, zawierającą termometr, i wytwarzano próżnię zupełną (zapomocą pompy rtęciowej G a e d e g o) przy równoczesnem ogrzewaniu (zapomocą wody

wrącej), aby uwolnić proszek od resztek wilgoci i gazów absorbowanych. W tym stanie zwykle utrzymywano proszek przez całą noc zanim przystępowano do pierwszych pomiarów.

Pomiary wykonywano zazwyczaj w ten sposób, że ogrzewano przyrząd zapomocą gorącej wody, aż termometr przybierał temperaturę 75°—90°, następnie wstawiano go do naczynia z lodem i mierzono czas potrzebny do opadnięcia rtęci między dwoma punktami podziałki, odpowiadającymi temperaturom 52° i 41·7°. Odwrotność tego czasu t jest miarą szybkości stygnięcia. Aby stąd otrzymać wartość bezwzględną spółczynnika przewodnictwa, wykonywano oprócz tego porównawcze pomiary czasu t_0 w samem powietrzu (przy ciśnieniu 40 mm) oraz, w celu wyeliminowania wpływu promieniowania w tem doświadczeniu, w próżni zupełnej (t_s). Powołując się na wynik pomiarów Winkelmanna, Müllera i Schwarzego, według których przewodnictwo powietrza jest dane przez wzór

$$\varkappa_0 = 0{\cdot}0000565\ (1 + 0{\cdot}00213\ \theta),$$

otrzymujemy zatem przewodnictwo substancyi:

$$\varkappa = \frac{\varkappa_0}{t\left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{t_s}\right)} = \frac{421{\cdot}1\ .\ 10^{-5}}{t} \qquad \ldots (2)$$

Przy tych obliczeniach trzeba jeszcze uwzględnić pewne poprawki, wynikające po pierwsze z okoliczności, że po obu stronach ściany naczynia, w którem się proszek znajduje, oraz ściany termometru, temperatura będzie zawsze nieco różna, z powodu niezbyt dobrego przewodnictwa szkła, powtóre wynikające z przedtem już wspomnianego wpływu ciepła właściwego substancyi badanej.

Pierwsza poprawka polega na tem, że wszystkie bezpośrednio zmierzone czasy t należy zmniejszyć o pewną wielkość, którą można obliczyć teoretycznie [1]) albo, jak to uczyniłem w tym razie, empirycznie oznaczyć zapomocą pomiarów porównawczych z wodorem. Wynosiła ona 3·2 sek.

Drugą poprawkę obliczamy na podstawie wywodów teoretycznych w ten sposób, że mnożymy liczby $\varkappa$, pochodzące z równania (2), przez czynnik $\frac{\operatorname{tg} \alpha l}{\alpha l}$, w którym l oznacza grubość warstwy

[1]) Por. loc. cit. Ann. d. Phys. **64**, 119, 1898.

proszku (w naszym przypadku 2·4 mm), α zaś jest pierwszym pierwiastkiem równania przestępnego:

$$\alpha \operatorname{tg} \alpha l = \frac{2 c \varrho}{c_0 \varrho_0 r_0}$$

w którem c, ϱ oznaczają ciepło właściwe i gęstość substancyi, c_0, ϱ_0 odpowiednie wartości dla rtęci, r_0 promień naczynia termometru. Powtarzamy raz jeszcze, że poprawka ta (wynosząca np. 23% w razie pyłu cynkowego) wpływa tylko na absolutne wielkości $\varkappa$, ale nie tyczy się wcale porównania przewodnictwa danej substancyi w różnych gazach i pod różnemi ciśnieniami, co przedewszystkiem zajmowało nas tutaj, gdyż i tak nasze proszki są substancyami tak mało określonemi, że dążenie do ścisłości pod owym względem nie byłoby usprawiedliwione.

Doświadczenia wykazały istotnie, jak to przewidywano, że przewodnictwo ciał sproszkowanych zależy w wysokim stopniu od rodzaju gazu, a dla danego gazu zmniejsza się wybitnie wraz z jego prężnością. Takie proszki różnią się zatem pod tym względem zasadniczo od ośrodków złożonych, w rodzaju zawiesiny rtęci w tłuszczu, które badała P. L. Meitner i wzór Maxwella dla takich ośrodków, stwierdzony przez wspomniane badania, nie może w tym przypadku zgoła być stosowany [1]).

W próżni zupełnej przewodnictwo takiego proszku nie znika zupełnie, ale jest zazwyczaj tylko małym ułamkiem (rzędu jednej setnej części) przewodnictwa pod ciśnieniem atmosferycznem. Oczywiście pozostaną w próżni jeszcze dwa sposoby przenoszenia ciepła: przewodzenie przez punkty styczności między samemi ziarnami oraz promieniowanie między sąsiedniemi ziarnami. Oprócz tego, jako nieuniknione źródło błędów, doliczyć należy przewodzenie przez pręcik naczynia termometrycznego.

Zamierzamy poświęcić osobną pracę bliższemu rozważeniu czynników, występujących przy największem rozrzedzeniu, z których się składa owo pozostające przewodnictwo substancyi „w próżni". Na tem miejscu zajmiemy się wyłącznie „przewodnictwem zredukowanem", t. j. pochodzącem od przewodzenia ciepła przez gaz znajdujący się

---

[1]) Por. Maxwell, Electr. and Magn. I § 314, L. Meitner Sitzgsber. Wien. Akad. **115**, 1906.

między ziarnami, które w normalnych warunkach stanowi bez porównania większą część przewodnictwa proszków i które otrzymamy z liczb obliczonych dla $\varkappa$, odejmując od nich owo „przewodnictwo w próżni".

Zauważę jeszcze, że liczby otrzymywane w doświadczeniach powtórzonych w tych samych warunkach, z tą samą ilością danego proszku, były między sobą zupełnie zgodne. W proszkach mało ściśliwych (jak n. p. piasek, pył cynkowy, proszek żelazny) zbicie proszku (zapomocą wstrząśnień i obciążenia) miało również mało wpływu, w proszkach zaś bardziej ściśliwych (jak np. sadza) powodowało zazwyczaj zwiększenie przewodnictwa.

Jako przykład podajemy szereg obserwacyj i z nich obliczonych wyników dla pewnej frakcyi pyłu cynkowego (oznaczonej w dalszym ciągu liczbą IV), o stosunkowo jednakowej wielkości ziarn (średnica 0·0278 mm), wydzielonej zapomocą szlamowania (w benzynie) ze zwykłego, kupnego pyłu cynkowego. Przewodnictwo w próżni wynosiło $\sigma = 2{\cdot}63 . 10^{-6}$. Pod ciśnieniem p powietrza obserwowano czasy t i obliczono $\varkappa$, następujące:

$p =$	0	0·22	0·76	2·93	14·1	43·8	144	730 mm
$t =$	1972	941	481·5	189·5	65·8	37·2	24·8	19 sek.
$10^6\varkappa =$		2·89	8·18	22·2	80·6	150	237	325

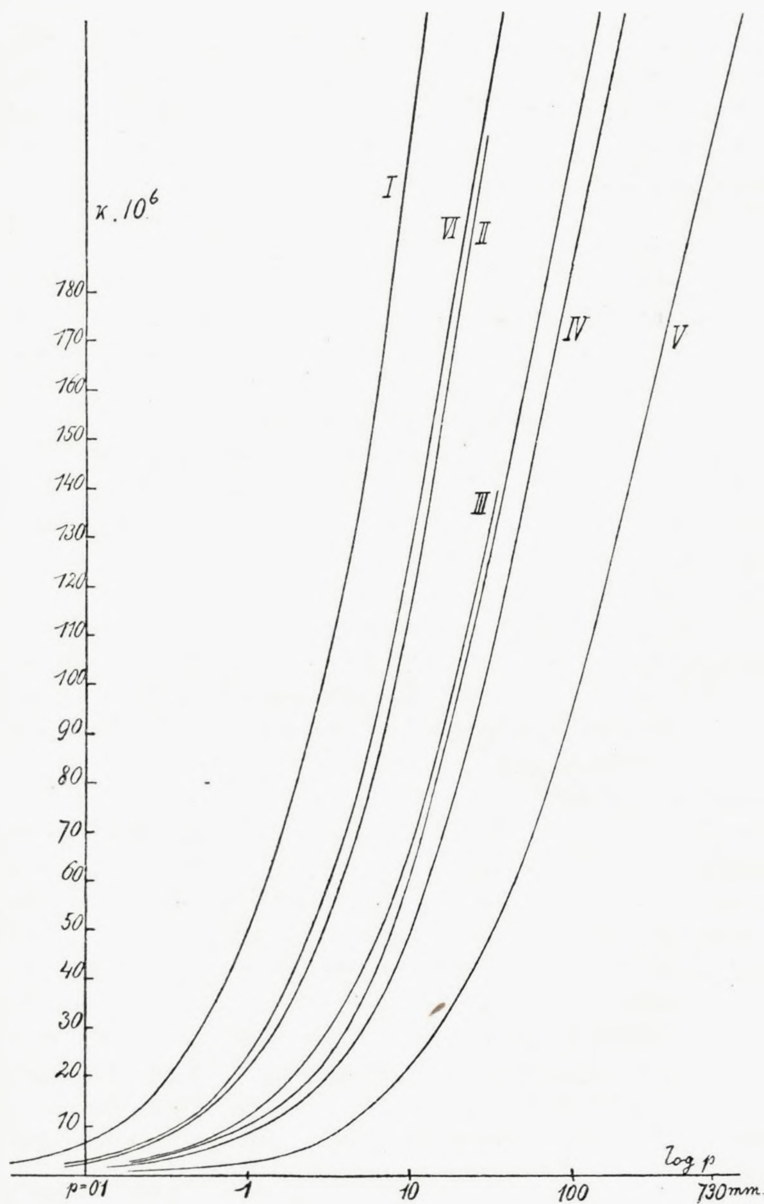
W podobny sposób badano między innemi: (I) piasek kwarcowy o wielkości ziarn 0·264 mm, (II) proszek kwarcowy o wielkości ziarn 0·0935 mm, (III) o wielkości 0·0433 mm, (V) pył cynkowy o wielkości ziarn (regularnie kulistych) 0·00625 mm, (VI) proszek żelazny grubszy (0·157 mm) i miałki (0·0253 mm), proszek cynkowy (otrzymany przez sproszkowanie mechaniczne), proszek szmirglowy (0·034 mm), (XI) semen lycopodii (0·030 mm), (XII) mączkę ryżową, (XIV) sadzę (Lampenruss), ziemię okrzemkową (Kieselguhr), tlenek miedzi (otrzymany mokrą drogą przez strącenie), proszek korkowy itp.[1]).

Niektóre z tych wyników, oznaczone rzymskiemi liczbami, przedstawiłem na ryc. 1 i 2 zapomocą krzywych, wyrażających zależność przewodnictwa od logarytmu ciśnienia gazu.

Ogólne wyniki można streścić w sposób następujący:

---

[1]) Zestawienie liczbowych rezultatów podajemy w Biuletynie Akademii Umiejętności, Wydz. mat.-przyr., 1910 (A) z maja, str. 129.



κ . 10^6
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
I
VI
II
III
IV
V
log p
p=01
1
10
100
730mm

Fig. 1.

Proszki badane dzielą się na dwie kategorye: proszki „ziarniste“ i proszki „gąbczaste“.

Pierwsze składają się z wyraźnych, oddzielnych, nie zlepiających się ziarn; rozsypują się na szkiełku mikroskopowem, które wstrząsamy przez uderzanie palcem. Do tej kategoryi należą przeważnie proszki otrzymywane przez mechaniczne sproszkowanie ciał stałych (proszek kwarcu, szmirglu, żelaza, cynku, także pył cynkowy otrzymywany drogą destylacyi cynku, oraz semen lycopodii).

Proszki gąbczaste nie rozsypują się na pojedyncze ziarna; wogóle niepodobna określić wielkości ich cząstek składowych. Zdaje się, że do nich należy większość proszków otrzymywanych przez strącenie i przez analogiczne procesy chemiczne, a także i sadza.

Ścisłe i ogólne prawidłowości mogliśmy wykryć tylko w przypadku proszków pierwszego rodzaju, a mianowicie tych, które składają się z ziarn substancyi o stosunkowo znacznem przewodnictwie własnem. Krzywe ryc. 1, przedstawiające kilka przykładów tego rodzaju, są do siebie bardzo podobne i dałyby się nakryć przybliżenie przy pomocy odpowiednich przesunięć w kierunku osi odciętych. To znaczy, że czynią one zadość wzorom kształtu:

$\varkappa = f(\varepsilon p)$, gdzie f oznacza wspólną wszystkim funkcyę, zaś ε spółczynnik charakterystyczny dla każdego rodzaju. Równocześnie zauważamy, że wielkości owych przesunięć, potrzebnych do nakrycia, odpowiadają kolejnym wielkościom ziarn, i że różnice przewodnictwa substancyi tworzącej ziarna (cynk 0·15, żelazo 0·16, kwarc 0·016) nie uwydatniają się tutaj.

Zrozumiemy to wszystko przy pomocy przykładu idealnego: proszku złożonego z ziarn kulistych pewnej substancyi, której przewodnictwo byłoby nieskończenie wielkie w porównaniu z przewodnictwem $\varkappa_0$ gazu wypełniającego przedziały przestrzenne między ziarnami. Uwzględniając wówczas powstawanie skoku temperatury na powierzchniach ziarn, który według równania (1) ma wpływ taki sam jak gdyby powierzchnia ciała stałego była cofnięta o długość $\delta = \beta\lambda$ (zatem jak gdyby w styczności będące ziarna oddaliły się o odstęp 2δ) otrzymuje się na przepływ ciepła między dwoma sąsiedniemi ziarnami (o promieniach a i o temperaturach różniących się o $\Delta\theta$) wyrażenie

$$F = a\,\Delta\theta\,\pi\,\varkappa_0 \log\left(1 + \frac{a}{\delta}\right)$$

które ważne będzie przybliżenie, o ile stosunek $\frac{\delta}{a}$ jest mały. Zważywszy, że δ zmienia się w odwrotnym stosunku do prężności gazu, można założyć $\delta = \frac{\delta_0 p_0}{p}$ i na tej podstawie wypada dla przewodnictwa owego proszku idealnego wzór kształtu:

$$\varkappa = A \log(\varepsilon p + 1) \quad \ldots (3)$$

w którym

$\varepsilon = \frac{a}{p_0 \delta_0}$, spółczynnik zaś A posiada różne wartości, zależnie od układu ziarn. n. p.

$A = \frac{\pi \varkappa_0}{2}$ w razie układu kostkowego, zaś

$A = \pi \varkappa_0 \sqrt{2}$ w razie układu tetraedrycznego. Jak widzimy, wzór ten istotnie posiada kształt: $\varkappa = f(\varepsilon p)$.

Jako substancyi, na której możnaby wykonać porównanie ilościowe, użyłem poprzednio wspomnianego pyłu cynkowego, ponieważ ziarnka jego posiadają przeważnie postać regularnie kulistą. Zmierzyłem jego przewodnictwo oprócz w powietrzu także w bezwodniku węglowym i w wodorze, a porównałem z niem także przewodnictwo drugiego rodzaju pyłu cynkowego (o ziarnach 4—5 razy mniejszych) w powietrzu.

Wszystkie wyniki tym sposobem otrzymane można bardzo dobrze przedstawić wzorami kształtu (3) i zgodność jest zadawalająca, nawet poza obrębem ciśnień, przy których $\frac{\delta}{a}$ jest małą liczbą. Przy pomocy tak obliczonych wartości ε oraz znanych rozmiarów ziarn można tym sposobem znaleźć wielkość δ, co stanowi dalszy probierz tej teoryi. Pokazuje się, że δ jest istotnie wielkością rzędu długości drogi swobodnej λ; mianowicie dla powietrza otrzymujemy z doświadczeń nad grubszym proszkiem: $\delta = 1{\cdot}19\lambda$, nad bardziej miałkim $\delta = 1{\cdot}15\lambda$; dla bezwodnika węglowego $\delta = 1{\cdot}34\lambda$, dla wodoru $\delta = 2{\cdot}06\lambda$. Spółczynniki A w różnych gazach powinny być proporcyonalne do spółczynników przewodnictwa. W rzeczywistości stosunek ich do spółczynnika powietrza wynosi 0·80 dla bezwodnika węglowego, 4·75 dla wodoru, co stwierdza ów związek pod względem jakościowym, jakkolwiek zgodność ilościowa, zwłaszcza w razie wodoru,

niezupełnie jest zadawalniająca. Jest to całkiem zrozumiałe, gdyż przewodnictwo uważanego proszku w wodorze jest tak wielkie, że używana przez nas metoda doświadczalna niezupełnie do niego się stosuje. Zresztą trzeba pamiętać o tem, że obliczenie opiera się przedewszystkiem właśnie na pomiarach wykonanych przy wysokich ciśnieniach, gdzie czas stygnięcia był bardzo krótki (15 i 7·5 sek.), a wskutek tego wpływ poprawek jest znaczny.

Chodzi jeszcze o wartość bezwzględną spółczynnika A, która wynosiła n. p. dla grubszego proszku w powietrzu: $69·5\ 10^{-6}$, podczas gdy liczba obliczona teoretycznie dla układu kostkowego ziarn wynosiłaby $98·6\ .\ 10^{-6}$. Wynik ten staje się najzupełniej zrozumiały, jeżeli zważymy, że z gęstości tego proszku (2·87) wynika, iż ziarna wypełniają w nim tylko 0·41 część całej objętości, podczas gdy ułamek ten w razie układu kostkowego powinien wynosić $\frac{\pi}{6} = 0·524$. Liczba punktów styczności ziarn, w których otoczeniu przewodnictwo gazu odgrywa główną rolę, jest zatem mniejsza niż to przyjmowaliśmy w rachunku i spółczynnik A okazuje się też odpowiednio zmniejszony.

Zauważę wreszcie, że krzywe dla innych proszków, należących do tej kategoryi, można również zadziwiająco dobrze przedstawić zapomocą wzorów formy (3), mimo że kształt ich ziarn odbiega bardzo daleko od kształtu kulistego, przyjmowanego za podstawę naszego rachunku. W te szczegóły wchodzić tu nie będziemy (powołując się na porównanie liczbowe tyczące się trzech proszków kwarcu, Bull. Acad. 1910 A. str. 149), tylko zwrócimy jeszcze uwagę na dwa przykłady, t. j. lycopodium i mączkę ryżową, przedstawione na ryc. (2) przez krzywe (XI) i (XII), jako na ilustracye wpływu złego przewodnictwa substancyi, z której ziarna składają się.

Rozważania poprzednie tyczą się bowiem przypadku, w którym substancya ziarn jest doskonałym przewodnikiem wobec ciepła przewodzonego przez gaz; taki zaś przypadek ma miejsce nawet dla złych przewodników wówczas, gdy rozrzedzenie gazu jest dostatecznie duże; wtedy proszek będzie się zachowywał tak, jak to omawialiśmy. Jednakże pod dostatecznie dużemi ciśnieniami gazu, gdy średnia droga λ jest dostatecznie mała, a prąd ciepła przewodzony przez gaz w otoczeniu punktów styczności dostatecznie duży, musi uwydatnić się stadyum, w którem „opór cieplny“ substancyi

ziarn odgrywa pewną rolę i wtedy przewodnictwo proszku musi być mniejsze niż obliczyliśmy poprzednio.

Ztąd tłumaczy się odmienny kształt naszych dwóch krzywych, gdyż przewodnictwo substancyi ziarn owych proszków zdaje się być wielkością rzędu 10^{-3}; dla proszku szmirglowego objawiała się również słaba tendencya tego samego rodzaju pod wysokiemi ciśnieniami, podczas gdy kwarc (z przewodnictwem substancyi ziarn

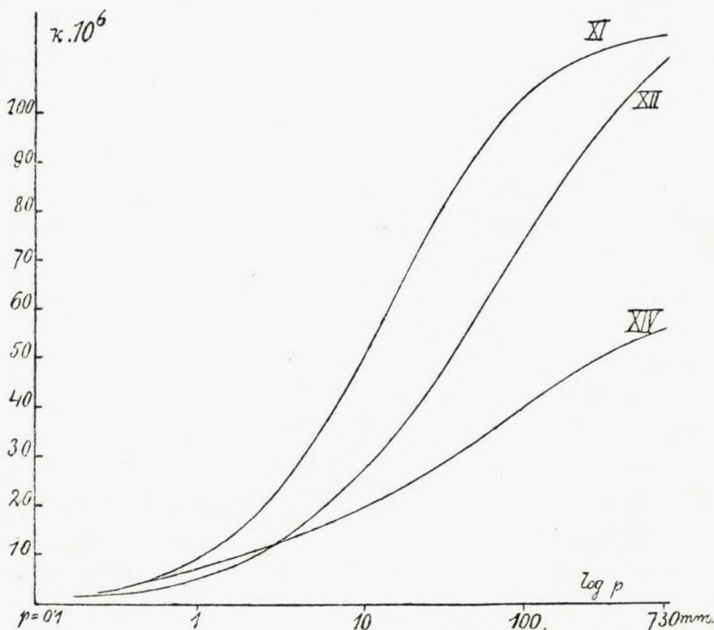


Fig. 2.

0·02) i metale zachowują się w powyższych przypadkach jak przewodniki idealne.

Streszczając wyniki tej dyskusyi, możemy powiedzieć, że nasze obliczenie teoretyczne, tyczące się proszku idealnego, wyjaśnia trafnie, w ogólnych zarysach, zachowanie się proszków ziarnistych; założenia podstawowe, tyczące się zjawiska „skoku temperatury", doznają tem samem nowego poparcia doświadczalnego.

Zgodność ilościowa rachunku i doświadczeń byłaby niewątpliwie jeszcze lepsza, gdybyśmy uwzględnili przy obliczeniu wpływ przewodnictwa substancyi ziarn (coby jednak pociągnęło za sobą

znaczne komplikacye), a z drugiej strony gdyby proszki posiadały ziarna kuliste wielkości ściśle jednakowej oraz gdybyśmy przystosowali metodę doświadczalną do osiągnięcia większej dokładności w obrębie wyższych ciśnień gazu.

Przechodząc do proszków „gąbczastych" zaznaczę z góry, że nie udało się tutaj znaleźć ogólnych prawideł ilościowych, analogicznych do wzorów poprzednio omawianych. Nic w tem dziwnego, gdyż proszki te tworzą zbiorowiska ziarn dość znacznej ale nieokreślonej wielkości, które składają się same znów z drobniejszych ziarnek zlepionych ze sobą lub z substancyi gąbczastej; stan ich oraz przewodnictwo zależą w wysokim stopniu od okoliczności przypadkowych, zwłaszcza zaś od stopnia ściśnięcia.

Ograniczamy się na tem miejscu do podania jednego przykładu, tj. krzywej XIV na ryc. (2), przedstawiającej zachowanie się sadzy, ciała zresztą o tyle wyjątkowego, że przewodnictwo jego już nawet przy ciśnieniu atmosferycznem jest mniejsze od przewodnictwa powietrza (co oczywiście można wytłumaczyć jedynie izolującym wpływem licznych „skoków temperatury").

Inne proszki tej kategoryi (tlenek miedzi, magnesia usta, proszek korkowy, ziemia okrzemkowa i t. p.) posiadają w normalnych warunkach przewodnictwo większe od powietrza, ale znacznie mniejsze od proszków ziarnistych, których przewodnictwo przedstawia ryc. (1). Jednak w znaczniejszych rozrzedzeniach rzecz odwraca się a nawet metaliczne drobnoziarniste proszki lepiej izolują wówczas n. p. od sadzy, co się oczywiście tłumaczy wpływem wielkości a zawartej w spółczynniku ε we wzorze (3).

Przechodząc do największych rozrzedzeń przypominamy wreszcie, że przewodnictwo w obrębie dziedzin przestrzennych małych w stosunku do drogi swobodnej powinno być proporcyonalne do prężności gazu. To samo wynikałoby też ze wzoru (3), jakkolwiek zastosowanie go w tym przypadku nie jest usprawiedliwione. Do stwierdzenia tego wniosku nadają się najlepiej pomiary wykonane nad piaskiem kwarcowym, gdyż sięgają one najniższych ciśnień; widzimy w nich istotnie asymptotyczne zbliżanie się stosunku $\frac{\kappa}{p}$ do wartości stałej, jak to wynika z następującego zestawienia:

$p =$	0·039	0·062	0·23	0·73 mm
$10^{8}\cdot\frac{\kappa}{p} =$	67·1	64·4	61·7	53·0

W niektórych innych przypadkach zgodność jest nieco mniej zadawalniająca, co przypisuję drobnym niedokładnościom, związanym ze sposobem wyeliminowania przewodnictwa „w próżni". Do omówienia tego przedmiotu zamierzam powrócić w osobnej pracy, poświęconej badaniu przewodnictwa „w próżni".

Pracownia fizyczna Uniwersytetu we Lwowie.

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 6. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 46 A.

M. Sabat: Wpływ promieni radu na przewodnictwo elektryczne elektrolitów str. 1—6). — G. Gittelmacher-Wilenko: O hippokoprosterynach (str. 7—10). — E Romer: Epoka lodowa na Świdowcu (3 tabl., i 8 ryc., str. 11—82). — S. Niementowski: Oksychinakrydyna i florchinyl (str. 83—98). — S. Niementowski: O azoacetanilidzie (str. 99—102). — W. Friedberg: Zagłębie mioceńskie Rzeszowa. Część II (1 mapka oryentacyjna, str. 103—128). — M. Smoluchowski O drodze średniej cząsteczek gazu i o związku jej z teoryą dyfuzyi (str. 129—140). — K. Ciesielski: O kilku pochodnych cyanku p-ksylylu (str. 141—146). — E. Blumenfeld: O orto-tolyloetylaminie (str. 147—152). — J. Latkowski: O wpływie łaniu surowicy krwi na jej punkt marznięcia (str. 153—164). — W. Arnold: O nowej reakcyi nitroprusydkowej moczu (str. 165—170). — A Ehrenpreis: O działaniu żelazocyanku potasowego na sole dwuazoniowe (str. 171.—180). — W. Arnold: bicki: Pomiary napięcia powierzchniowego metodą małych baniek (21 ryc., str. 181—232). — J. Kozak: O niektórych pochodnych orto- i parabutylotoluoli trzeciorzędnych (str. 232—242). — T. Nowosielski: O kondensacyi piperylu z aldehydem benzoesowym i amoniakiem (str. 243—250). — Z Weyberg: Kryształy klasy bisfenoidu tetragonalnego (1 tabl., str. 251—256). — M. Smoluchowski: Zarys teoryi kinetycznej ruchów Browna i roztworów mętnych (str. 257—281). — L. Bruner: Przyczynek do teoryi działania siarkowodoru na sole metali ciężkich (str. 283—290). — J. Merunowicz i J. Zaleski: Redukcya pochodnych barwika krwi zapomocą Zn i HCl (str. 291—294). — J. Morozewicz: O metodzie oddzielania potasu i sodu w postaci chloroplatynianów (str. 295—302). — Errata str. 303).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 7. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 47 A.

M. Smoluchowski: Przyczynek do teoryi ruchów cieczy lepkich, zwłaszcza zagadnień dwuwymiarowych (5 ryc., str 1—16). — W. Humnicki: O kondensacyi acetoguanaminy z aldehydami aromatycznymi (str. 17—20). — A. Bolland: O gwajakowej reakcyi oksyhemoglobiny (str. 21—42). H. Merczyng: Bieg cieczy w rurociągach przy znacznem przecięciu żyły ciekłej i znacznej chyżości (str. 43—62). — L. Grabowski: O błędach fizyologicznych przy pomiarach astronomicznych zapomocą mikrometrów okkultacyjnych (str. 63—84). — A. Bolland: O aloinowej reakcyi oksyhemoglobiny (str. 87—90). — K. Kling: O aldehydzie para-tolylo-octowym i jego pochodnych (str. 91—98). — Z. Thullie: Zjawiska diamagnetyzmu a teorya elektronów (str. 99—116). — St. Niementowski: Kondensacya kwasu antranilowego z benzoyloctanem etylowym (str. 117—134). — L. Bruner i St. Tołłoczko: O szybkości rozpuszczania ciał stałych (część druga z 2 tablicami w tekście) (str. 135—152). — Władysław Złobicki: Wpływ radu na przewodnictwo elektryczne roztworów koloidowych (z ryciną w tekście) (str. 153—166). — K. Zakrzewski: O analizatorze eliptycznym półcieniowym (z 2 rycinami w tekście), (str. 167—178). — M. Smoluchoski: Teorya kinetyczna opalescencyi gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych (str. 179—198). — Henryk Merczyng: Podręcznik matematyczny szkół polskich za Zygmunta III-go (z 3 rysunkami), (str. 199—218). — Jan Lewiński: Utwory jurajskie t. zw. »pasma Sulejowskiego« (z jedną ryciną), (str. 219—244).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 8. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 48 A.

J. Lewiński: Pasmo przedborskie (z tablicą I) (str. 1—28). — Z. Motylewski: Dwuhydrooksychinoksalin i jego pochodne (str. 29—42). — J. Bielecki: O trójaldehydzie mezytylenowym (1. 3. 5-trójmetylalbenzenie) (str. 43—46). — J. Bielecki i A. Koleniew: O wpływie grup metylowych na własności farbierskie barwników zasadowych trójfenylmetanowych (str. 47—60). — J. Browiński: O obecności

kwasów proteinowych we krwi (str. 61—74). — K. Jabłczyński: Kataliza w układzie niejednolitym; rozkład chlorku chromawego przy blaszce platynowej (str 75—106). — M. Dziurzyński: O międzycząsteczkowej przemianie dwufenylhydrazofenylu pod wpływem chlorowodoru w rozczynie benzolowym (str. 107—118). — K. Olszewski: Skraplanie gazów. Szkic historyczny (z tablicami II, III i IV) (str. 119—142). — Z. Klemensiewicz: Chlorek antymonawy jako rozczynnik ionizujący (z 5 rys.) (str. 143—164). — K. Jabłczyński: Kinetyka reakcyj następczych; redukcya kwasu chromowego przez kwas szczawiowy (str. 165—168). — F. Kamieński: Nowe ułatwienie w badaniach mikroskopowych i mikrofotografii stereoskopowej (stolik wahający się) (z 2 rys.) (str. 169—180). — A. Korczyński: O solach anormalnych (z 1 rys.) (str. 181—194) — J. Buraczewski i T. Koźniewski: Jodowe pochodne strychniny i brucyny (str. 195—200). — K. Kling: O alkoholach tolyloetylowych (str. 201—206). — K. Jabłczyński: Zależność pomiędzy szybkością mieszania a szybkością reakcyi w układach niejednolitych (str. 207—210). — St. Bądzyński i W. Humnicki: Badania ilościowe nad zachowaniem się w ustroju salotu oraz glicerydu dwustearylo-salicylowego (str. 211—224). — G. G. Wilenko i Z. Motylewski: O działaniu sodu na cholesterynę w wyskoku amylowym (str. 225—229.

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 9. Dział A.

Ogólnego zbioru tom 49 A.

W. Łoziński: O mechanicznem wietrzeniu piaskowców w umiarkowanym klimacie (z 5 ryc. w tekście) (str. 1—16). — Br. Radziszewski: O glyoksalinach (str. 17—24). — Z. Jakubowski i S. Niementowski: O kwasach 8.8′-dwuchinolylu (str. 25—60). — L. Sawicki: Causses, szkic krasu zgrzybiałego (z 18 ryc. w teksciе) (str. 61—86). — A. Korczyński: O solach anormalnych. (Część druga) (str. 87—110). — J. Buraczewski i M. Dziurzyński: Bromowanie strychniny, brucyny i innych alkaloidów. (Część pierwsza) (str. 111—120). — J. Kozak: O działaniu wodorotlenku potasowego na dwuoksym acetyloizatyny (str. 121—126). — S. Mostowski: Zachowanie glukozo-fenetydydu i cztero-acetylo-glukozo-fenetydydu w ustroju zwierzęcia (str. 127—136). — St. Kreutz: Krystalizacya salmiaku (z tab. I i II) (str. 137—206). — M. Strzelecka: O siarkocyanianach ksylolowych (str. 207—210). — T. Koźniewski: Jodowe pochodne alkaloidów chinowych (str. 211—222). — M. Smoluchowski: O pewnem zagadnieniu z teoryi sprężystości i o związku jego z wytworzeniem się gór fałdowych (str. 223—226). — J. Krassowski: Zastosowanie metody A. Schustera do zagadnienia zmienności szerokości geograficznej (z tab. III) (str. 227—282). — J. Buraczewski i M. Dziurzyński: Bromowanie strychniny, brucyny i innych alkaloidów. (Część druga) (str. 283—291). — Z. Rozen: Dawne lawy W. Ks. Krakowskiego. Studyum petrograficzno-chemiczne (z tab. IV—IX i 8-miu rys. w tekscie) (str. 293—368). — L. Bruner i J. Zawadzki: O równowagach między siarkowodorem a solami metali ciężkich (str. 369—380). — St. Kreutz: O alstonicie (z tab. X) (str. 381—414). — Z. Motylewski: O metoksyfenilokumaronach (str. 415—432). — W. Sierpiński: Pewne twierdzenie o liczbach niewymiernych (str. 433—444). — St. Loria: O dyspersyi światła w parach metali (z tab. XI) (str. 445—474).

Rozprawy Wydziału mat.-przyrod. wychodzą od r. 1901 w dwóch działach A. (nauki matematyczno-fizyczne), B. (nauki biologiczne).

Każdy dział będzie wychodził w zeszytach, obejmujących o ile możności cały materyał posiedzenia miesięcznego Wydziału (których jest 10 do roku), w całych arkuszach druku z ciągłą paginacyą. Z końcem roku dołączona zostanie do ostatniego zeszytu każdego działu karta tytułowa i spis prac w tomie zawartych. Bez względu na możliwą ilość materyału, zawartego w tomie, ilość rycin lub tablic, cena tomu z działu A. wynosić będzie 8 kor., a z działu B. 10 kor. rocznie — w Królestwie Polskiem dział A. 3 rs., a dział B. 4 rs. rocznie.

Skład główny; na Galicyę: — Księgarnia Spółki wydawniczej w Krakowie; na Królestwo Polskie: Księgarnia Gebethnera i Wolffa w Warszawie.